

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
 - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - FADED TEXT
 - ILLEGIBLE TEXT
 - SKEWED/SLANTED IMAGES
 - COLORED PHOTOS
 - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
-
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

JP 00/8098

PCT/JP00/08298

日本国特許庁

24.11.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 19 JAN 2001

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年12月 2日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第343211号

出願人

Applicant (s):

株式会社林原生物化学研究所

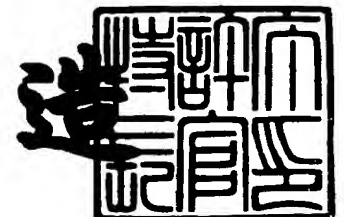
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 1月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3108527

【書類名】 特許願
 【整理番号】 10082801
 【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿
 【国際特許分類】 C09B 23/14

C07D209/00

C07D215/00

C07D419/00

G11B 7/24

B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市倉田 5 2 4 番地の 5

【氏名】 笠田 千秋

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市青江三丁目 7 番 5 号

【氏名】 河田 敏雄

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市富田 2 7 3 番地の 1 0

【氏名】 矢野 賢太郎

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市福島二丁目 1 0 番 9 号

【氏名】 安井 茂男

【特許出願人】

【識別番号】 000155908

【氏名又は名称】 株式会社林原生物化学研究所

【代表者】 林原 健

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035736

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

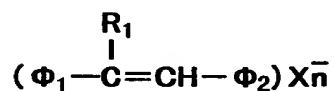
【書類名】 明細書

【発明の名称】 スチリル色素

【特許請求の範囲】

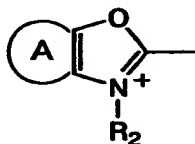
【請求項 1】 化 1 で表されるスチリル色素。

【化 1】

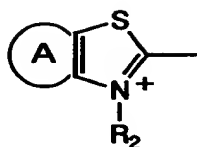


化 1 において、 ϕ_1 は化 2 乃至化 8 のいずれかで表される複素環基を表す。 ϕ_2 は芳香族炭化水素基又は複素環基を表し、それらの芳香族炭化水素及び複素環基は置換基を有していてもよい。 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アシル基又はフェノキシ基か、あるいは、直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基を表し、そのフェノキシ基は置換基を有していてもよい。 X^- は適宜の対イオンを表し、 n は、スチリル色素において、電荷の均衡を保つための X^- の数である。

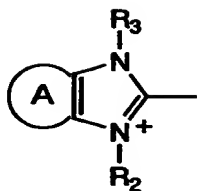
【化 2】



【化 3】



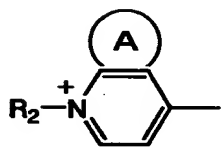
【化 4】



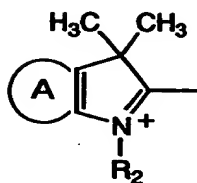
【化 5】



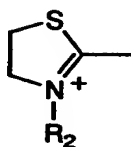
【化 6】



【化 7】



【化 8】



化 2 乃至化 7 を通じて、A は単環式若しくは多環式の芳香族炭化水素基又は複素環基を表し、それらの芳香族炭化水素基及び複素環基は置換基を有していてもよい。化 2 乃至化 7 において、A が存在しない場合には、その位置に、A におけると同様の置換基が結合していてもよい。化 2 乃至化 8 を通じて、 R_2 はアルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又は直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基を表し、そのアルキル基は置換基を有していてもよい。化 4 において、 R_3 は直鎖状又は分岐を有するアルキル基を表し、そのアルキル基は置換基を有していてもよい。

【請求項 2】 化 1 において、 ϕ_2 が含窒素複素環基であって、その複素環基がアンモニウム塩を形成している請求項 1 に記載のスチリル色素。

【請求項 3】 波長 4 0 0 n m 以下に吸収極大を有する請求項 1 又は 2 に記載のスチリル色素。

【請求項 4】 薄膜状態において波長 4 5 0 n m 以下のレーザー光に感度を有する請求項 1、2 又は 3 に記載のスチリル色素。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のスチリル色素を含んでなる光吸収材。

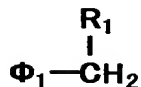
【請求項 6】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のスチリル色素を含んでなる光記録媒体。

【請求項 7】 書込光として波長 4 5 0 n m 以下のレーザー光を用いる請求項 6 に記載の光記録媒体。

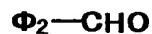
【請求項 8】 記録層において、請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のスチリル色素とともに、適宜の耐光性改善剤を含んでなる請求項 6 又は 7 に記載の光記録媒体。

【請求項 9】 化 1 に対応する ϕ_1 及び R_1 を有する化 9 で表される化合物に、化 1 に対応する ϕ_2 を有する化 1 0 で表される化合物を反応させる工程を経由するスチリル色素の製造方法。

【化 9】



【化 1 0】



【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

この発明は有機色素化合物に関するものであって、とりわけ、波長 4 0 0 n m 以下に吸収極大を有するスチリル色素に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

マルチメディア時代の到来に伴い、C D - R（コンパクトディスクを利用する追記型メモリ）や D V D - R（デジタルビデオディスクを利用する追記型メモリ）などの光記録媒体が脚光を浴びている。現行の光記録媒体の多くは、テルル、セレン、ロジウム、炭素、硫化水素などの無機物を用いて記録層を構成する無機穴あけ型光記録媒体と、有機色素化合物を主体とする光吸収材により記録層を構成する有機穴あけ型光記録媒体に大別される。

【0 0 0 3】

このうち、有機穴あけ型光記録媒体は、通常、ポリメチン色素を 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロパノール（以下、「T F P」と略記する。）などの有機溶剤に溶解し、溶液をポリカーボネートの基板に塗布し、乾燥して記録層を形成した後、金、銀、銅などの金属による反射層及び紫外線硬化樹脂などによ

る保護層を順次密着させて形成することによって作製される。有機穴あけ型光記録媒体は、無機穴あけ型のものと比較して、読取光や自然光などの環境光によって記録層が変化し易いという欠点はあるものの、光吸収材を溶液にして直接基板に塗布することによって記録層を構成し得ることから、光記録媒体を低廉に作製できる利点がある。加えて、有機穴あけ型光記録媒体は、有機物を主体に構成されるので、湿気や海水にさらされる環境下でも腐食し難い利点があることと、有機穴あけ型光記録媒体の 1 種である熱変形型光記録媒体の出現によって、光記録媒体に記録された情報をコンパクトディスクの読取装置を用いて読み取れるようになったことから、今や廉価な光記録媒体の主流になりつつある。

【0 0 0 4】

有機穴あけ型光記録媒体における緊急の課題は、マルチメディア時代に対応するためのさらなる高密度化である。現在、斯界において鋭意推進されている高密度化の研究は、主として、書込光の波長を現行の 6 3 5 乃至 6 5 0 n m から 4 5 0 n m 以下に短波長化することによって、DVD-R における片面当りの記録容量を 4. 7 G B から 1 5 G B 以上に増大することを目指している。斯かる高密度光記録媒体は、通常のテレビジョン並の画質の動画であれば 6 時間分、高品位テレビジョン並の高画質であっても 2 時間分の記録が可能となる。しかしながら、現行の光記録媒体に用いられている有機色素化合物は、そのほとんどが波長 4 5 0 n m 以下のレーザー光に感度を有しないことから、現状のままでは各方面で希求されている高密度化の要請に応じられないこととなる。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

斯かる状況に鑑み、この発明の課題は波長 4 0 0 n m 以下に吸収極大を有する有機色素化合物、とりわけ、薄膜状態において波長 4 5 0 n m 以下のレーザー光に感度を有する有機色素化合物を提供することにある。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】

本発明者が鋭意研究し、検索したところ、活性メチル基又は活性メチレン基のいずれかを有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩に、アルデヒド化

化合物を反応させる工程を経由して得られる特定のスチリル色素は、波長 4 0 0 n m 以下に吸収極大を有し、4 0 0 n m 付近の可視光を実質的に吸収することを見出した。とりわけ、斯かるスチリル色素のうちでも、薄膜状態において波長 4 5 0 n m 以下のレーザー光に感度を有するものは、光記録媒体において、波長 4 5 0 n m 以下のレーザー光を照射することによって極めて微小なピットを高密度に形成することを確認した。この発明は新規なスチリル色素の創製と、その産業上 有用な諸特性の発見に基づくものである。

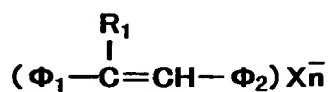
【0 0 0 7】

【発明の実施の形態】

この発明は、化 1 で表されるスチリル色素に関するものである。

【0 0 0 8】

【化 1】



【0 0 0 9】

化 1 において、 R_1 は水素原子、シアノ基又はフェノキシ基のいずれかであるか、あるいは、弗素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの低級アルコキシ基若しくはハロアルコキシ基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ベンゾイル基などのアシル基、さらには、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などの直鎖状又は分岐を有する低級アルキル基から選ばれる置換基を表す。 R_1 がフェノキシ基である場合、そのフェノキシ基は、例えば、メチル基、エチル基などの低級アルキル基か、あるいは、メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基から選ばれる置換基を 1 又は複数有していてもよい。

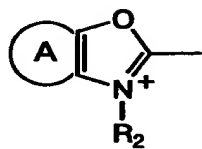
【0 0 1 0】

さらに、化 1 において、 ϕ_1 は化 2 乃至化 8 のいずれかで表される複素環基を

表す。

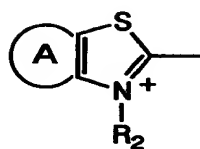
【0 0 1 1】

【化 2】



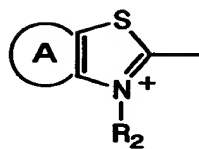
【0 0 1 2】

【化 3】



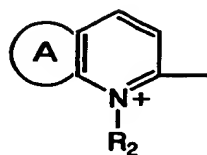
【0 0 1 3】

【化 4】



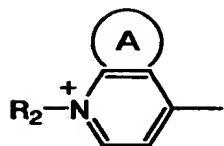
【0 0 1 4】

【化 5】



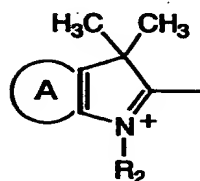
【0015】

【化6】



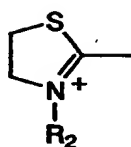
【0016】

【化7】



【0017】

【化8】



【0018】

化2乃至化7を通じて、Aは単環式もしくは多環式の芳香族炭化水素基又は複素環基を表し、それらの芳香族炭化水素基及び複素環基は置換基を1又は複数有していてもよい。個々の置換基としては、例えば、弗素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などの直鎖状若しくは分岐を有する低級アルキル基及び低級ハロアルキル基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などの

低級アルコキシ基及びハロアルコキシ基、ジメチルスルホンアミド基、ジエチルスルホンアミド基などのスルホンアミド基、フェニル基、ビフェニル基、トリル基、クメニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基、さらには、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基などが挙げられる。なお、化2乃至化7において、Aが存在しない場合には、その位置に、Aにおけると同様の置換基が1又は複数結合していてもよい。

【0019】

化2乃至化8を通じて、 R_2 はアルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又は直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基を表し、そのアルキル基は置換基を1又は複数有していてもよい。アルケニル基としては、炭素数8まで、通常、炭素数5以下の、例えば、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、1, 3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基などの不飽和炭化水素の1価基が挙げられる。アルキニル基としては、炭素数8まで、通常、炭素数7以下の、例えば、2-プロピニル基、2-ブチニル基、2-ペンチニル基、2-ヘプチリル基などが挙げられる。アラルキル基としては、メチレン基の数が5まで、通常、1乃至3の範囲にあり、かつ、その一端に、例えば、フェニル基、ビフェニル基、トリル基、クメニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、2-ピリジル基、2-キノリル基、2-テトラヒドロピラニル基、2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-4-イル基、1, 3-ジオキサラン-2-イル基、3, 5-ジメチル-イソオキサゾール-4-イル基、3-ピペリジニル基、ピペリジノ基、モルホリノ基、1-ピペラジニル基、ピロリジン-1-イル基、1-メチル-2-ピロリジニル基、2-ベンゾイミダゾリル基、5-ウラシル基、ベンゾトリアゾール-1-イル基などの単環式若しくは多環式の飽和若しくは不飽和の炭化水素基又は複素環基を結合してなるものが挙げられる。アルキル基としては炭素数8まで、通常、炭素数1乃至6の直鎖状又は分岐を有する、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基及びヘキシル基が挙げられ、それらのアルキル基は、例えば、弗素原子

、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの低級アルコキシ基、さらには、スルホキシ基、スルホン酸エステル基、スルホンアミド基、カルボン酸エステル基、フェニル基、カルボン酸アミド基、フェノキシ基、シリル基などの置換基を1又は複数有していてもよい。化4において、 R_3 は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などの直鎖状又は分岐を有する低級アルキル基を表し、それらのアルキル基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などの低級アルコキシ基を有していてもよい。

【0020】

さらに、化1において、 ϕ_2 は環内に窒素原子を1又は複数含むことがある、例えば、ベンゼン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ナフタレン環、キノリン環、キノキサリン環をはじめとする芳香族炭化水素基及び複素環基を表し、それらの芳香族炭化水素基及び複素環基は置換基を1又は複数有していてもよい。個々の置換基としては、例えば、弗素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などの低級アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、フェノキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸アミド基、さらには、炭素数8まで、通常、炭素数1乃至6の、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、ヘキシル基などの直鎖状又は分岐を有するアルキル基が挙げられる。 ϕ_2 が含窒素複素環である場合、その窒素原子に、例えば、 ϕ_1 における R_2 と同様のアルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアルキル基が結合してアンモニウム塩を形成していてもよい。 ϕ_2 が置換基として二つのヒドロキシル基を有し、それらが ϕ_2 における隣接する炭素に結合している場合、それらのヒドロキシル基は、例えば、ホルマリンなどのオキソ化合物と反応してジオキソール環などの環状構造を形成していてもよい。

【0021】

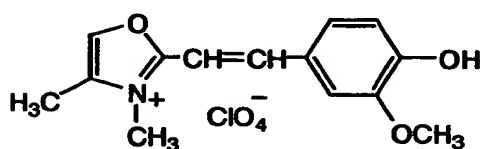
化 1 における X^- は適宜の対イオンを表し、通常、六弗化リン酸イオン、弗素酸イオン、塩酸イオン、臭素酸イオン、沃素酸イオン、リン酸イオン、過塩素酸イオン、六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錫酸イオン、硼弗化水素酸イオン、四弗硼素酸イオンなどの無機酸イオン、チオシアン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ナフタレンジスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、トリハロアルキルカルボン酸イオン、アルキル硫酸イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオンなどの有機酸イオン、さらには、金属錯体イオンなどから選択される。 n は、スチリル色素において、電荷の均衡を保つための X^- の数であって、通常、1 又は 2 から選ばれる整数である。

【0 0 2 2】

この発明は上記のごとき構造を有するスチリル色素に関するものであって、とりわけ、波長 4 0 0 n m 以下に吸収極大を有するスチリル色素、望ましくは、薄膜状態において波長 4 5 0 n m 以下のレーザー光に感度を有するスチリル色素を対象とするものである。斯かるスチリル色素の具体例としては、例えば、化 9 乃至化 6 1 で表されるものが挙げられる。これらは、いずれも、波長 4 0 0 n m 以下に吸収極大を有し、4 0 0 n m 付近の可視光を実質的に吸収するので、斯かる可視光を吸収する有機化合物が必要とされる諸分野において多種多様の用途を有する。斯かるスチリル色素のうちでも、薄膜状態において波長 4 5 0 n m 以下のレーザー光に感度を有するもの、とりわけ、吸収極大の長波長側で斯かるレーザー光を吸収するものは、書込光として波長 4 5 0 n m 以下のレーザー光を用いる、例えば、次世代 DVD-R などの高密度光記録媒体の記録層を構成する材料として極めて有用である。

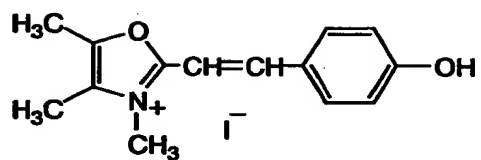
【0 0 2 3】

【化 9】



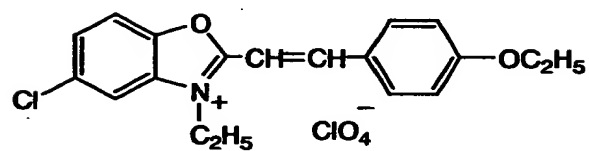
【 0 0 2 4 】

【 化 1 0 】



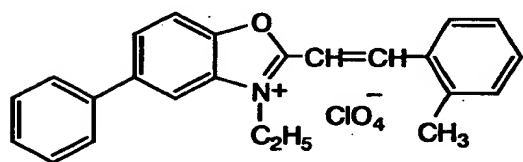
【 0 0 2 5 】

【 化 1 1 】



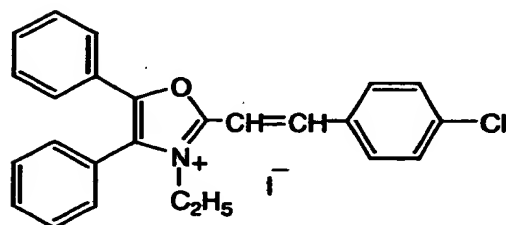
【 0 0 2 6 】

【 化 1 2 】



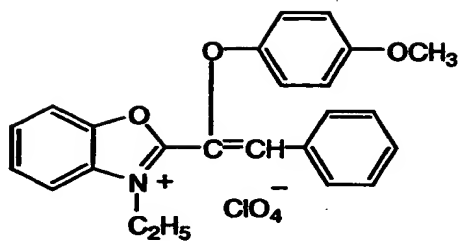
【 0 0 2 7 】

【 化 1 3 】



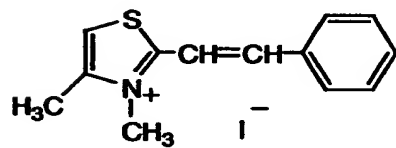
【0028】

【化14】



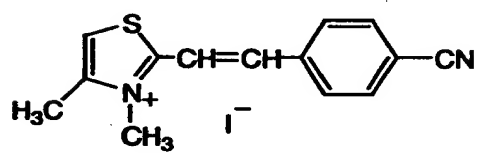
【0029】

【化15】



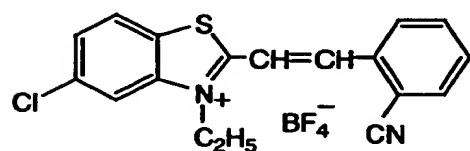
【0030】

【化16】



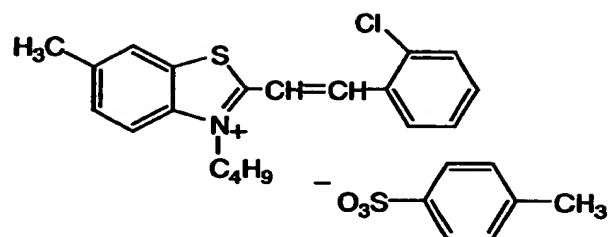
【0031】

【化17】



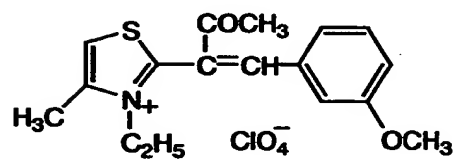
【0 0 3 2】

【化 1 8】



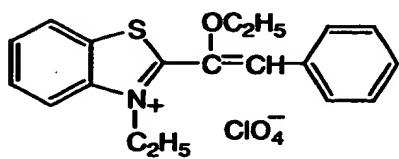
【0 0 3 3】

【化 1 9】



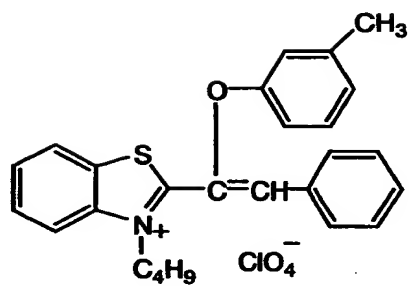
【0 0 3 4】

【化 2 0】



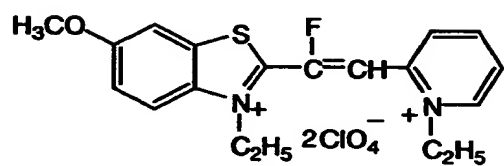
【0 0 3 5】

【化 2 1】



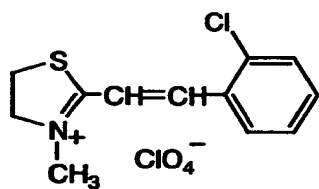
【0 0 3 6】

【化 2 2】



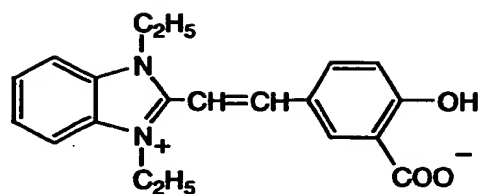
【0 0 3 7】

【化 2 3】



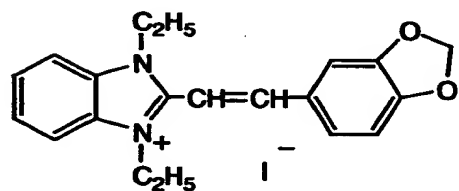
【0 0 3 8】

【化 2 4】



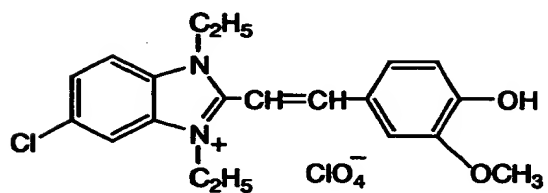
【0 0 3 9】

【化 2 5】



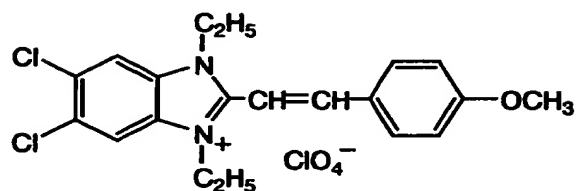
【0 0 4 0】

【化 2 6】



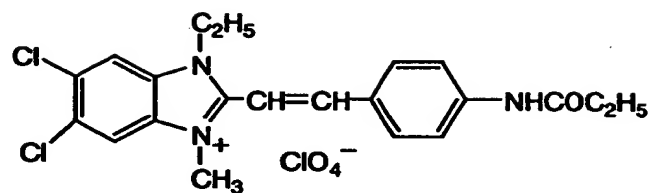
【0 0 4 1】

【化 2 7】



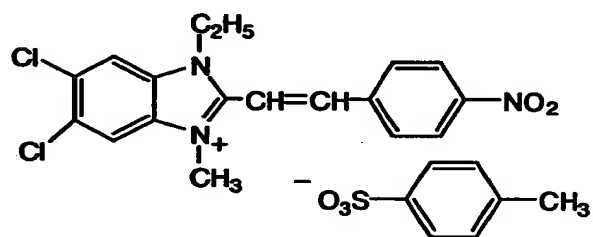
【0 0 4 2】

【化 2 8】



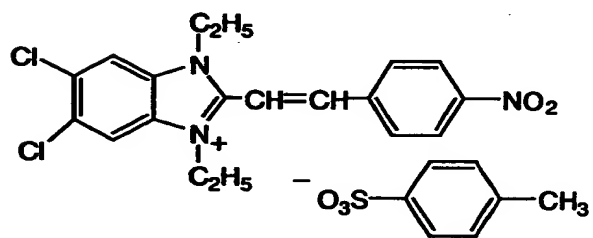
【0 0 4 3】

【化 2 9】



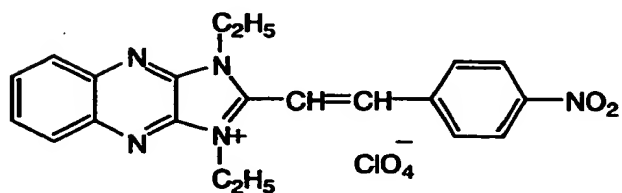
【0 0 4 4】

【化 3 0】



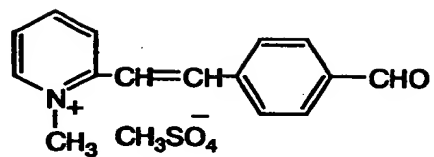
【0 0 4 5】

【化 3 1】



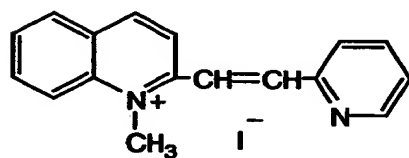
【0 0 4 6】

【化 3 2】



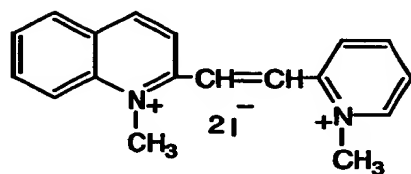
【0 0 4 7】

【化 3 3】



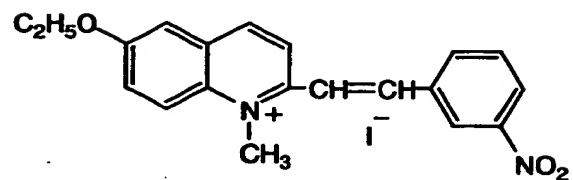
【0 0 4 8】

【化 3 4】



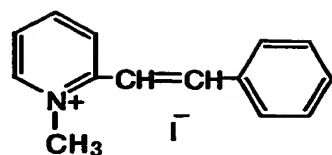
【0 0 4 9】

【化 3 5】



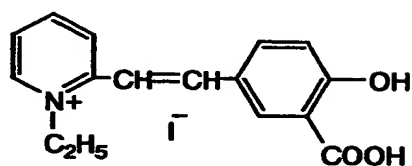
【0 0 5 0】

【化 3 6】



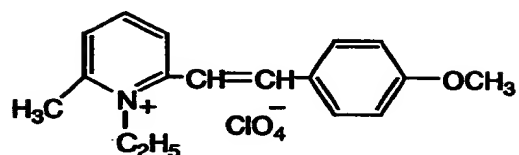
【0 0 5 1】

【化 3 7】



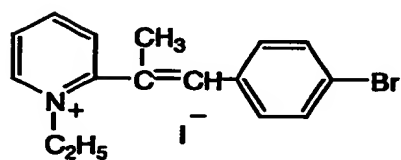
【0 0 5 2】

【化 3 8】



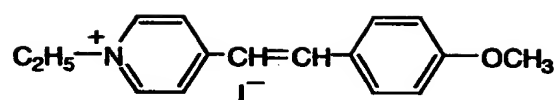
【0 0 5 3】

【化 3 9】



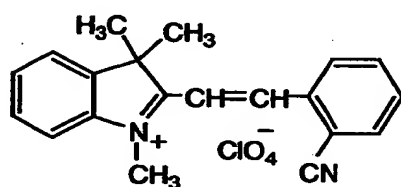
【0 0 5 4】

【化 4 0】



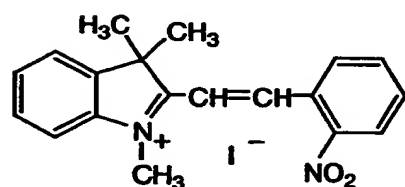
【0 0 5 5】

【化 4 1】



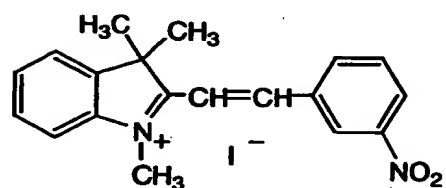
【0 0 5 6】

【化 4 2】



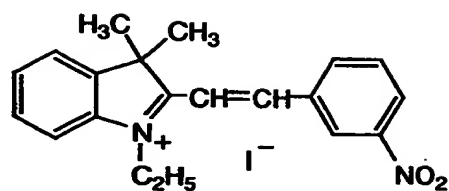
【0 0 5 7】

【化 4 3】



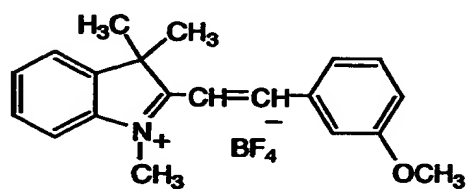
【0 0 5 8】

【化 4 4】



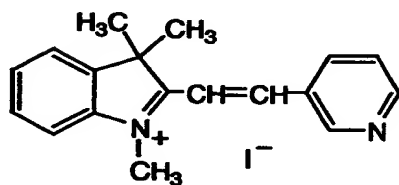
【0 0 5 9】

【化 4 5】



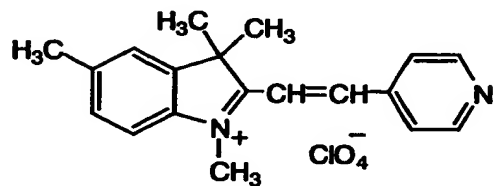
【0 0 6 0】

【化 4 6】



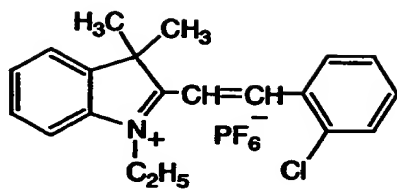
【0 0 6 1】

【化 4 7】



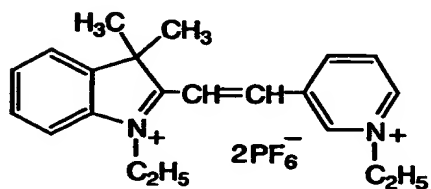
【0 0 6 2】

【化 4 8】



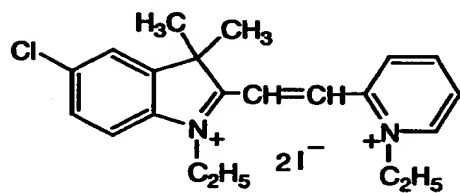
【0 0 6 3】

【化 4 9】



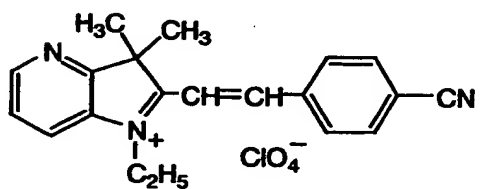
【0 0 6 4】

【化 5 0】



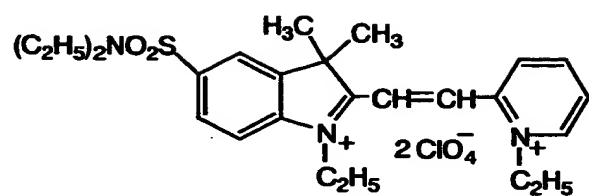
【0 0 6 5】

【化 5 1】



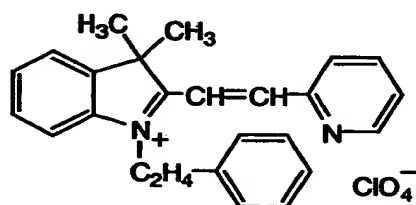
【0066】

【化52】



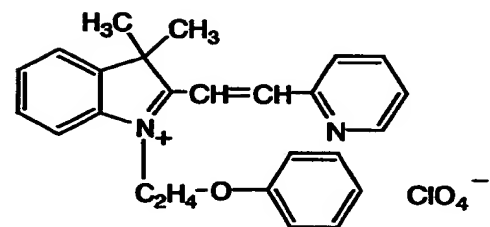
【0067】

【化53】



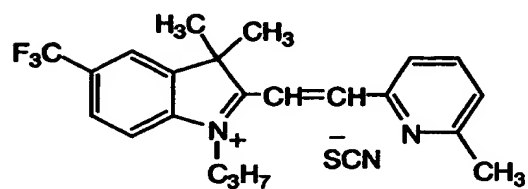
【0068】

【化54】



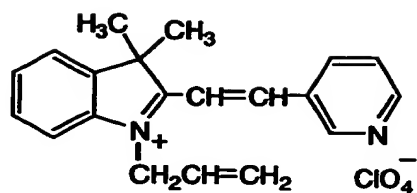
【0069】

【化55】



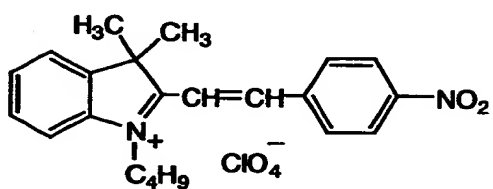
【0 0 7 0】

【化 5 6】



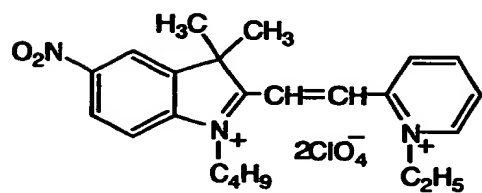
【0 0 7 1】

【化 5 7】



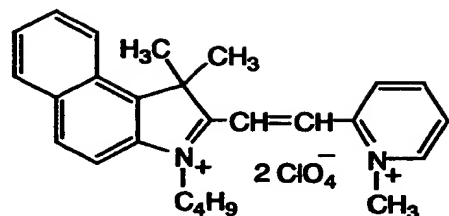
【0 0 7 2】

【化 5 8】



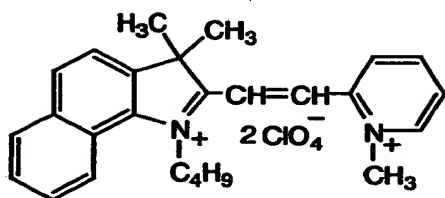
【0 0 7 3】

【化 5 9】



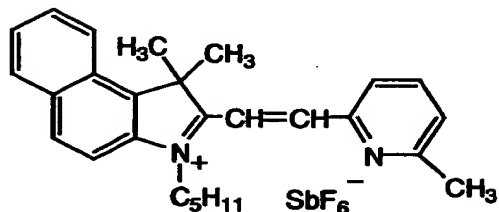
【0 0 7 4】

【化 6 0】



【0 0 7 5】

【化 6 1】



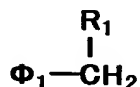
【0 0 7 6】

この発明のスチリル色素は種々の方法で調製することができる。経済性を重視するのであれば、活性メチル基又は活性メチレン基のいずれかを有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩にアルデヒド化合物を反応させる方法が好適であり、この方法によるときは、例えば、化 1 に対応する ϕ_1 及び R_1 を有する化 9 で表される化合物に、化 1 に対応する ϕ_2 を有する化 10 で表される化合物を

反応させることによって、この発明のスチリル色素が好収量で得られる。

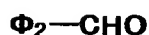
【0077】

【化9】



【0078】

【化10】



【0079】

すなわち、反応容器に化9で表される化合物と化10で表される化合物をそれぞれ適量とり（通常等モル）、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1,4-ジオキサン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、無水酢酸などの非水溶剤か、あるいは、それらの混液に溶解し、加熱・攪拌しながら0.5乃至5時間反応させる。反応混合物は、必要に応じて、そのまま通常の対イオン交換反応に供し、所望の対イオンを有するこの発明のスチリル色素を得る。化9乃至化61で表されるスチリル色素は、いずれも、斯かる方法によって所望量を容易に得ることができる。ちなみに、化9及び化10で表される化合物は、いずれも、スチリル色素における環状核を形成するための汎用の方法に準じて調製することができる。

【0080】

斯くして得られるスチリル色素は、用途によっては反応混合物のまま用いられることもあるが、通常、使用に先立って、例えば、抽出、分液、傾斜、濾過、濃

縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、結晶化、昇華などの類縁化合物を精製するための汎用の方法により精製され、必要に応じて、これらの精製方法は組合せて適用される。この発明のスチリル色素をDVD-Rなどの光記録媒体や色素レーザーに用いる場合には、使用に先立って、スチリル色素を蒸留、結晶化及び／又は昇華などの方法によって精製しておくのが望ましい。

【0081】

さて、この発明でいう光吸収材とは、斯かるスチリル色素の1又は複数を含むし、かつ、それらのスチリル色素が有する波長400nm付近の可視光に感度を有し、これを実質的に吸収するという性質を利用する光吸収材全般を包含するものであって、光吸収材の組成や理化学的形態は問わない。したがって、この発明の光吸収材はスチリル色素からなるものであっても、スチリル色素とともに、用途に応じたそれ以外の成分を1又は複数含むものであってもよい。この発明の光吸収材を有利に用い得る分野の一つは光記録媒体の分野であって、斯かる分野において、この発明の光吸収材は高密度光記録媒体、とりわけ、書込光として波長450nm以下のレーザー光を用いる光記録媒体の記録層を構成するための材料として好適である。この発明の光吸収材を光記録媒体に用いる場合には、この発明の目的を逸脱しない範囲で、スチリル色素とともに、必要に応じて、例えば、他の色素化合物を含んでなる光吸収材、耐光性改善剤、バインダー、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤、発色剤、顕色剤、溶解剤などの光記録媒体に用いられる汎用の材料を1又は複数含むせしめてもよい。

【0082】

そこで、この発明による光吸収材の用途につき、有機穴あけ型光記録媒体（有機熱変形型光記録媒体）を例にとって説明すると、この発明のスチリル色素は斯かる光記録媒体に用いるに際して特殊な処理や操作を必要としないことから、この発明による光記録媒体は通常の有機穴あけ型光記録媒体に準じて作製することができる。例えば、この発明の光吸収材に、記録層における反射率や光吸収率を調節すべく、必要に応じて、他の光吸収材の1又は複数を含むせしめ、さらに、汎用の耐光性改善剤、バインダー、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活

性剤、可塑剤などを 1 又は複数添加したうえで有機溶剤に溶解し、溶液を噴霧法、浸漬法、ローラー塗布法、回転塗布法などにより基板の片面に均一に塗布し、乾燥させることによって記録層となる光吸収材による薄膜を形成した後、必要に応じて、反射率が 55% 以上、望ましくは、75% 以上になるように真空蒸着法、化学蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などにより金、銀、銅、白金、アルミニウム、コバルト、錫、ニッケル、鉄、クロムなどの金属か、あるいは、汎用の有機系反射層用材による記録層に密着する反射層を形成したり、傷、埃、汚れなどから記録層を保護する目的で、難燃剤、安定剤、帯電防止剤などを含有せしめた紫外線硬化樹脂や熱硬化樹脂などを塗布し、光照射するか加熱して硬化させることによって反射層に密着する保護層を形成する。

【0083】

耐光性改善剤としては、例えば、ニトロソジフェニルアミン、ニトロソアニリン、ニトロソフェノール、ニトロソナフトールなどのニトロソ化合物や、ビス[2'-クロロ-3-メトキシ-4-(2-メトキシエトキシ)ジチオベンジル]ニッケル(商品名『NKX-1199』、株式会社林原生物化学研究所製造)、ホルマザン金属錯体などの金属錯体を用いられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。望ましい耐光性改善剤はニトロソ化合物やホルマザン金属錯体を含んでなるものであり、特に望ましいのは同じ特許出願人による特願平 1 1 - 8 8 9 8 3 号明細書(発明の名称「フェニルピリジルアミン誘導体」)に開示されたフェニルピリジルアミン骨格を有するニトロソ化合物か、あるいは、特願平 1 1 - 1 6 3 0 3 6 号明細書(発明の名称「ホルマザン金属錯体」)に開示されたホルマザン骨格における 5 位の位置にピリジン環を有し、かつ、3 位の位置にピリジン環若しくはフラン環が結合してなるホルマザン化合物又はその互変異性体を配位子とする、例えば、ニッケル、亜鉛、コバルト、鉄、銅、パラジウムなどとの金属錯体を含んでなるものである。斯かる耐光性改善剤と併用するときには、この発明の光吸収材の有機溶剤における溶解性を低下させたり、望ましい光特性を実質的に損なうことなく、読取光や自然光などの環境光への露光によるスチリル色素の劣化、退色、変色、変性などの望ましくない変化を効果的に抑制することができる。配合比としては、通常、スチリル色素 1 モルに対して、耐光

性改善剤を 0. 0 1 乃至 5 モル、望ましくは、0. 1 乃至 1 モルの範囲で加減しながら含有せしめる。なお、耐光性改善剤は、必ずしも、この発明のシアニン色素から独立した別個の化合物である必要はなく、必要に応じて、適宜のスペーサーと、例えば、チタン、ジルコン、アルミニウムなどのアルコキシド又はシアレートか、あるいは、カルボニル化合物又はヒドロキシ化合物を配位子とするこれらの金属元素の錯体を架橋剤として用いることによって、特開平 1 - 1 9 3 5 5 号公報、特開平 5 - 1 3 9 0 4 3 号公報、特開平 9 - 3 2 3 4 7 8 号公報、特開平 1 0 - 6 6 5 1 号公報などに開示された耐光性改善能を有する汎用のアゾ系、ビスフェニルジチオール系、フェニルジチオール系、チオカテコールキレート系、チオビスフェノレートキレート系、ビスジチオ- α -ジケトン系の有機金属錯体アニオンなど一体の塩、錯体又は複合体を形成させてもよい。

【 0 0 8 4 】

この発明のスチリル色素は諸種の有機溶剤において実用上全く差し支えのない溶解性を発揮するので、この発明の光吸収材を基板に塗布するための有機溶剤にも特に制限がない。したがって、この発明による光記録媒体の作製にあっては、例えば、光記録媒体の作製に頻用される T F P か、あるいは、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブromoエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、 α -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、ブタノール、イソブタノール、イソペンタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール（メチルセロソルブ）、2-エトキシエタノール（エチルセロソルブ）、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジアセトンアルコールなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン、シクロヘキシル-18-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、フルフラール、アセトン、1, 3-ジアセチル

アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、磷酸トリメチルなどのエステル類、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチル磷酸トリアミドなどのアミド類、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、エチレンジアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、N-メチルピロリドンなどのアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫化合物をはじめとするTFP以外の汎用の有機溶剤から選択し、必要に応じて、これらを適宜混合して用いる。

【0085】

とりわけ、この発明のスチリル色素は、例えば、TFPやメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジアセトンアルコールなどの蒸発し易い有機溶剤における溶解度が大きいので、斯かる溶剤にこの発明の光吸収材を溶解し基板に塗布しても、乾燥後、色素の結晶が出現したり、記録層の膜厚や表面が不均一になることがない。また、この発明で用いるスチリル色素の多くは、非ハロゲン溶剤である、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類、さらに、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノンなどのケトン類において良好な溶解性を発揮する。この発明のスチリル色素を斯かる非ハロゲン溶剤に溶解して基板に塗布するときには、溶剤によって基板を傷めたり、環境を汚染し難い実益がある。

【0086】

基板も汎用のものでよく、通常、圧出成形法、射出成形法、圧出射出成形法、フォトリソ法（2P法）、熱硬化一体成形法、光硬化一体成形法などにより適宜の材料を最終用途に応じて、例えば、直径12cm、厚さ0.6mm又は1.2mmのディスク状に成形し、これを単板で用いるか、あるいは、粘着シートや接着材などにより適宜貼合せて用いる。基板の材料としては、実質的に透明で、波長350乃至800nmの範囲で80%以上、望ましくは、90%以上の光透過率を有するものであれば、原理上、材質は問わない。個々の材料としては、例えば、ガラス、セラミックのほかに、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリ

レート、ポリカーボネート、ポリスチレン（スチレン共重合物）、ポリメチルペンテン、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート・ポリスチレンーアロイ、ポリエステルカーボネート、ポリフタレートカーボネート、ポリカーボネートアクリレート、非晶性ポリオレフィン、メタクリレート共重合物、ジアリルカーボネートジエチレングリコール、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などのプラスチックが用いられ、通常、ポリカーボネート系やアクリル系のものが頻用される。プラスチック製基板の場合、同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部は、通常、成形の際にトラック内周に転写される。その凹部は、形状については特に制限はないものの、平均幅が0.3乃至0.8 μm の範囲になるように、また、深さが50乃至150 nmの範囲になるようにするのが望ましい。

【0087】

この発明による光吸収材は、粘度を勘案しながら、前述のごとき有機溶剤における濃度0.5乃至5% (w/w) の溶液にして、乾燥後の記録層の厚みが10乃至1,000 nm、望ましくは、50乃至300 nmになるように基板に均一に塗布される。溶液の塗布に先立って、基板の保護や接着性の改善などを目的に、必要に応じて、基板に下引層を設けてもよく、下引層の材料としては、例えば、イオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然樹脂、シリコン、液状ゴムなどの高分子物質が挙げられる。バインダーを用いる場合には、ニトロセルロース、磷酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、パルミチン酸セルロース、酢酸・プロピオン酸セルロースなどのセルロースエステル類、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロースなどのセルロースエーテル類、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのビニル樹脂、スチレンーブタジエンコポリマー、スチレンーアクリロニトリルコポリマー、スチレンーブタジエンーアクリロニトリルコポリマー、塩化ビニルー酢酸ビニルコポリマー、無水マレイン酸共重合体などの共重合樹脂、ポリメ

チルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類をはじめとするポリマーが単独又は組合せて、重量比で、光吸収材の 0.01 乃至 10 倍用いられる。

【0088】

この発明による光記録媒体の使用方法について説明すると、この発明による DVD-R などの高密度光記録媒体は、例えば、青色域又は青紫色域で発振する InN 系、GaN 系、InGaN 系、InAlGaN 系、InGaAs 系、BiInN 系、InGaN_P 系、InP 系、GaP 系、GaAsP 系、SiC 系の半導体レーザー素子か、あるいは、赤色域で発振する、例えば、AlGaAs 系の半導体レーザー素子に第二高調波発生機構を設けてなる分布帰還型レーザーなどによる波長 450 nm 以下のレーザー光、とりわけ、波長 350 乃至 450 nm のレーザー光を用いて諸種の情報を高密度に書き込むことができる。読取には、書込におけると同様の波長か、あるいは、書込光よりやや長波長のレーザー光を用いる。書込、読取の際のレーザー出力について言えば、この発明の光吸収材と組合せて用いる耐光性改善剤の種類と配合量、さらには、書込速度にもよるけれども、この発明による光記録媒体においては、情報を書き込むときのレーザー出力は、ビットが形成されるエネルギーの閾値を越えて比較的強めに、一方、書き込まれた情報を読み取るときの出力は、その閾値を下回って比較的弱めに設定するのが望ましい。一般的には、5 mW を上回る出力、通常、10 乃至 50 mW の範囲で書き込み、読取は 5 mW 以下の出力、通常、0.1 乃至 5 mW の範囲で加減する。記録された情報は、光ピックアップにより、光記録媒体の記録面におけるビットとビットが形成されていない部分の反射光量又は透過光量の変化を検出することによって読み取る。

【0089】

斯くして、この発明による光記録媒体においては、発振波長 450 nm 以下のレーザー素子を用いることによって、現行の DVD-R における 0.74 μ m を下回るトラックピッチで、0.4 μ m/ビットを下回るビット長の極めて微少な

ピットを高密度に形成することができる。したがって、例えば、直径12cmの基板を用いる場合には、現行のDVD-Rでは容易に達成できない、片面当りの記録容量が4.7GBを優に越え、画像情報及び音声情報を高品位テレビジョン並の画質で約2時間分記録できる極めて高密度の光記録媒体を実現できることとなる。

【0090】

この発明による光記録媒体は、文字情報、画像情報及び音声情報を極めて高密度に書き込めるので、文書、データ及びコンピュータプログラムを記録・管理するための民生用及び業務用記録媒体として極めて有用である。この発明による光記録媒体を用い得る個々の業種と情報の形態としては、例えば、建設・土木における建築・土木図面、地図、道路・河川台帳、アパチュアカード、建築物見取図、災害防止資料、配線図、配置図、新聞・雑誌情報、地域情報、工事報告書など、製造における設計図、成分表、処方、商品仕様書、商品価格表、パーツリスト、メンテナンス情報、事故・故障事例集、苦情処理事例集、製造工程表、技術資料、デッサン、ディテール、自社作品集、技術報告書、検査報告書など、販売における顧客情報、取引先情報、会社情報、契約書、新聞・雑誌情報、営業報告書、企業信用調査、在庫一覧など、金融における会社情報、株価記録、統計資料、新聞・雑誌情報、契約書、顧客リスト、各種申請・届出・免許・許認可書類、業務報告書など、不動産・運輸における物件情報、建築物見取図、地図、地域情報、新聞・雑誌情報、リース契約書、会社情報、在庫一覧、交通情報、取引先情報など、電力・ガスにおける配線・配管図、災害防止資料、作業基準表、調査資料、技術報告書など、医療におけるカルテ、病歴・症例ファイル、医療関係図など、塾・予備校におけるテキスト、問題集、教育用資料、統計資料など、大学・研究所における学術論文、学会記録、研究月報、研究データ、文献及び文献のインデックスなど、情報における調査データ、論文、特許公報、天気図、データ解析記録、顧客ファイルなど、法律における判例など、各種団体における会員名簿、過去帳、作品記録、対戦記録、大会記録など、観光における観光情報、交通情報、地域情報など、マスコミ・出版における自社出版物のインデックス、新聞・雑誌情報、人物ファイル、スポーツ記録、テロップファイル、放送台本など、官

庁関係における地図、道路・河川台帳、指紋ファイル、住民票、各種申請・届出・免許・許認可書類、統計資料、公共資料などが挙げられる。とりわけ、1回のみ書き込めるこの発明の光記録媒体は、記録情報が改竄されたり消去されてはならない、例えば、カルテや公文書などの記録保存に加えて、美術館、図書館、博物館、放送局などの電子ライブラリーとして極めて有用である。

【0091】

この発明による光記録媒体のやや特殊な用途としては、コンパクトディスク、デジタルビデオディスク、レーザーディスク、MD（光磁気ディスクを用いる情報記録システム）、CDV（コンパクトディスクを利用するレーザーディスク）、DAT（磁気テープを利用する情報記録システム）、CD-ROM（コンパクトディスクを利用する読取専用メモリ）、DVD-ROM（デジタルビデオディスクを利用する読取専用メモリ）、DVD-RAM（デジタルビデオディスクを利用する書込可能な読取メモリ）、デジタル写真、映画、ビデオテープ、コンピューターグラフィック、出版物、放送番組、コマーシャルメッセージ、コンピュータープログラム、ゲームソフトなどの編集、校正、さらには、大型コンピューター、カーナビゲーション用の外部プログラム記録手段としての用途が挙げられる。

【0092】

以上においては、この発明による光吸収材の光記録媒体の分野における用途として、書込光として波長450nm以下のレーザー光を用いる有機穴あけ型光記録媒体への適用例を中心に説明してきた。しかしながら、光記録媒体の分野において、この発明の光吸収材の用途は斯かる高密度光記録媒体だけではなく、CD-RやDVD-Rなどの現行の光記録媒体において、例えば、波長635乃至650nm又は775乃至795nmのレーザー光に感度を有する他の有機色素化合物の1又は複数と組合せることによって、それらの光記録媒体における光吸収率や光反射率を調節したり補正するための材料としても有利に用いることができる。また、書込光として波長450nm以下のレーザー光を用いる有機穴あけ型光記録媒体に適用する場合であっても、当該スチリル色素をして基板上に直接ピットを形成せしめるのではなく、より長波長の、例えば、波長635乃至650

nm又は775乃至795nmのレーザー光に感度を有する他の有機色素化合物の1又は複数と組合せることによって、波長450nm以下のレーザー光による励起エネルギーを当該スチリル色素を介してこれらの有機色素化合物に移動させ、もって、後者の化合物を分解し、間接的にピットを形成してもよい。さらに言えば、この発明でいう光記録媒体とは、特定のスチリル色素が波長400nm以下に吸収極大を有し、400nm付近の可視光を実質的に吸収するという性質を利用する記録媒体全般を意味するものであって、有機穴あけ型のもの以外に、例えば、有機色素化合物の光吸収に伴う発熱による発色剤と顕色剤との化学反応を利用する感熱発色方式や、基板の表面に設けられた微細にして周期的な凹凸パターンが斯かる発熱によって平坦化される現象を利用する、いわゆる、「蛾の目方式」のものであってもよい。

【0093】

さらに、この発明のスチリル色素は波長400nm以下に吸収極大を有し、400nm付近の可視光を実質的に吸収することから、斯かるスチリル色素を含んでなるこの発明の光吸収材は、光記録媒体における用途に加えて、例えば、重合性化合物を可視光に露光することによって重合させるための材料、太陽電池を増感させるための材料、青色域又は青紫色領域で発振する色素レーザーにおけるレーザー作用物質、さらには、諸種の衣料を染色するための材料としても極めて有用である。また、この発明の光吸収材を、必要に応じて、紫外領域、可視領域及び／又は赤外領域の光を吸収する他の光吸収材の1又は複数とともに、衣料一般や、衣料以外の、例えば、ドレープ、レース、ケースメント、プリント、ベネシヤンブラインド、ロールスクリーン、シャッター、のれん、毛布、布団、布団側地、布団カバー、布団綿、シーツ、座布団、枕、枕カバー、クッション、マット、カーペット、寝袋、テント、自動車の内装材、ウインドガラス、窓ガラスなどの建寝装用品、紙おむつ、おむつカバー、眼鏡、モノクル、ローネットなどの保健用品、靴の中敷、靴の内張地、鞆地、風呂敷、傘地、パラソル、ぬいぐるみ及び照明装置や、例えば、ブラウン管ディスプレイ、液晶ディスプレイ、電界発光ディスプレイ、プラズマディスプレイなどを用いるテレビジョン受像機やパーソナルコンピューターなどの情報表示装置用のフィルター類、パネル類及びスクリ

ーン類、サングラス、サンルーフ、サンバイザー、PETボトル、貯蔵庫、ビニールハウス、寒冷紗、光ファイバー、プリペイドカード、電子レンジ、オープンなどの覗き窓、さらには、これらの物品を包装、充填又は収納するための包装用材、充填用材、容器などに用いるときには、生物や物品における自然光や人工光などの環境光による障害や不都合を防止したり低減することができるだけではなく、物品の色彩、色調、風合などを整えたり、物品から反射したり透過する光を所望の色バランスに整えることができる実益がある。

【0094】

以下、この発明の実施の形態につき、実施例に基づいて説明する。

【0095】

【実施例1】

〈スチリル色素〉

反応容器に2, 3, 4-トリメチルチアゾリウム=アイオダイド4 g、4-シアノベンズアルデヒド2 g、無水酢酸20 ml及びトリエチルアミン0.6 mlをとり、攪拌しながら80℃で1時間反応させた後、反応混合物を冷却し、析出した粗結晶を採取し、エタノールで洗浄した。この粗結晶をクロロホルム/メタノール混液に加熱溶解し、濾過し、濾液からクロロホルムを留去した後、冷却したところ、化16で表されるスチリル色素の黄色結晶が1.1 g得られた。常法により測定したところ、この結晶の融点は261乃至263℃であった。

【0096】

光特性に優れた本例のスチリル色素は、光吸収材として、光記録媒体をはじめとする多種多様な用途に供することができる。

【0097】

【実施例2】

〈スチリル色素〉

反応容器に1, 2, 3, 3-テトラメチル-3H-インドレニウム=トシレート6 g、3-ニトロベンズアルデヒド3 g、エタノール40 ml及びトリエチルアミン2 mlをとり、攪拌しながら80℃で1時間反応させた後、反応混合物を冷却し、析出した粗結晶を採取した。この粗結晶をクロロホルム/メタノール混

液に加熱溶解し、濾過し、濾液からクロロホルムを留去した後、冷却したところ、化43で表されるスチリル色素の黄橙色結晶が3.4 g得られた。常法により測定したところ、この結晶の融点は233℃であった。

【0098】

光特性に優れた本例のスチリル色素は、光吸収材として、光記録媒体をはじめとする多種多様な用途に供することができる。

【0099】

【実施例3】

〈スチリル色素〉

反応容器に1, 2-ジメチルキノリウム=アイオダイド5 g、2-ホルミルピリジン2.2 g、エタノール20 ml及び微量のピペリジンを取り、攪拌しながら80℃で20分間反応させた後、反応混合物に少量のアセトンを加え、冷却して析出した粗結晶を採取した。この粗結晶をエタノールを用いて再結晶したところ、化33で表されるスチリル色素の橙黄色結晶が1.3 g得られた。常法により測定したところ、この結晶の融点は199乃至200℃であった。

【0100】

光特性に優れた本例のスチリル色素は、光吸収材として、光記録媒体をはじめとする多種多様な用途に供することができる。

【0101】

【実施例4】

〈スチリル色素〉

実施例3の方法により得たスチリル色素1 gをジメチルホルムアミド10 mlに溶解し、ヨードメチル1 mlを加え、攪拌しながら100℃で1時間反応させた後、冷却して析出した粗結晶を採取した。この粗結晶をメタノールを用いて再結晶したところ、化34で表されるスチリル色素の橙赤色結晶が0.8 g得られた。常法により測定したところ、この結晶の融点は222乃至223℃であった。

【0102】

【実施例5】

〈スチリル色素〉

反応容器に 1, 3 - ジエチル - 2 - メチル - 5, 6 - ジクロロベンズイミダゾリウム＝トシレート 3 g、4 - ニトロベンズアルデヒド 1. 1 g、エタノール 12 ml 及びピペリジン 0. 24 ml をとり、攪拌しながら 80℃ で 1 時間反応させた後、反応混合物を冷却して析出した粗結晶を採取した。この粗結晶をメタノール／水混液に加熱溶解し、濾過し、濾液を蒸留して略半量まで濃縮した後、冷却したところ、化 30 で表されるスチリル色素の黄色結晶が 1. 7 g 得られた。常法により測定したところ、この結晶の融点は 287 乃至 290℃ であった。

【0103】

光特性に優れた本例のスチリル色素は、光吸収材として、光記録媒体をはじめとする多種多様な用途に供することができる。

【0104】

なお、この発明のスチリル色素は、構造によって仕込条件や収率に若干の違いはあるものの、化 9 乃至化 61 で表されるものを含めて、いずれも、実施例 1 乃至実施例 5 の方法によるか、あるいは、それらの方法に準じて所望量を調製することができる。

【0105】

【実施例 6】

〈スチリル色素の光特性〉

【0106】

【実施例 6 - 1】

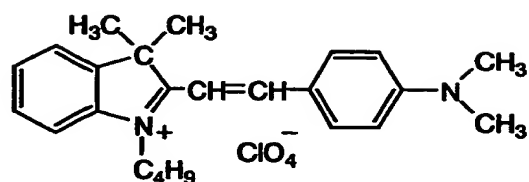
〈スチリル色素の光吸収特性〉

化 15、化 16、化 25、化 30、化 33、化 34、化 41、化 43 及び化 46 で表されるこの発明のスチリル色素につき、常法にしたがって、メタノールに溶解したときの可視吸収スペクトルと、ガラス板上に製膜したときの可視吸収スペクトルをそれぞれ測定した。併行して、化 62 で表される公知の類縁化合物につき、同様にして、溶液状態及び薄膜状態における可視吸収スペクトルをそれぞれ測定した。結果を表 1 に纏めるとともに、化 15、化 34 及び化 62 で表されるスチリル色素の溶液状態及び薄膜状態における可視吸収スペクトルをそれぞれ

図1乃至図3に示す。

【0107】

【化62】



【0108】

【表1】

スチリル色素	吸収極大 (nm)		備 考
	溶液状態	薄膜状態	
化 15	354	354	本発明
化 16	350	368	本発明
化 25	359	366	本発明
化 30	334	346	本発明
化 33	364	376	本発明
化 34	346	357	本発明
化 41	375	430	本発明
化 43	371	383	本発明
化 46	372	405	本発明
化 62	550	542, 574	対 照

【0109】

図3の可視吸収スペクトルに見られるとおり、化62で表される公知の類縁化合物は溶液状態においても薄膜状態においても400nmより長波長に吸収極大を有する。これに対して、図1、図2及び表1の結果に見られるとおり、この発

明のスチリル色素の多くは、溶液状態においても薄膜状態においても波長 400 nm 以下に吸収極大を示し、長波長側の吸収端は薄膜状態において 450 nm 付近まで延展していた。このことは、この発明のスチリル色素が、公知の類縁化合物とは違って、薄膜状態において波長 450 nm 以下のレーザー光、とりわけ、波長 350 乃至 450 nm のレーザー光に感度を有し、これを実質的に吸収することを物語っている。

【0110】

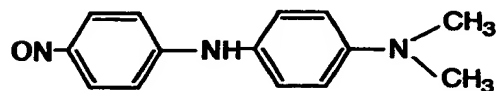
【実施例 6-2】

〈スチリル色素の耐光性〉

化 16、化 25、化 30、化 33、化 34、化 41、化 43 及び化 46 で表されるこの発明のスチリル色素 15 mg を TFP 3 ml に加え、さらに、耐光性改善剤として、現行の光記録媒体に用いられている化 63 で表されるニトロソジフェニルアミン 2 mg を加え、室温下にて超音波を 5 分間印加して溶解させた。その後、常法にしたがって、研磨したガラス基板 (5 cm × 5 cm) の片面に溶液を一定量滴下し、基板を 1,200 rpm で 1 分間回転させることによって基板上に均一に塗布した後、温風及び冷風をこの順序で送風して乾燥させることによってガラス基板上に薄膜を形成させた。

【0111】

【化 63】



【0112】

次いで、スチリル色素を塗布したガラス基板の波長 400 nm における光透過率 (T_0) を測定した後、基板を 500 W キセノンランプから 7 cm 隔てた位置に固定し、基板に冷風を送風しながら、キセノンランプに 25 分間露光した。その後、直ちに、波長 400 nm における光透過率 (T) を再度測定し、これらの

光透過率T及びT₀をスチリル色素ごとに数1に代入してスチリル色素の残存率(%)を計算した。併行して、スチリル色素ごとに耐光性改善剤を省略する系を設け、これらを上記と同様に処置して対照とした。結果を表2に示す。

【0 1 1 3】

【数1】

$$\text{色素残存率(\%)} = \frac{100 - T}{100 - T_0} \times 100$$

【0 1 1 4】

【表2】

スチリル色素	色素残存率 (%)	
	耐光性改善剤有	耐光性改善剤無
化 16	91.1	44.8
化 25	76.0	45.9
化 30	96.6	45.6
化 33	90.0	86.1
化 34	99.9	99.0
化 41	93.4	30.0
化 43	97.6	96.0
化 46	87.1	61.0

【0 1 1 5】

表2の結果に見られるとおり、耐光性改善剤を省略した系においては、僅か25分間の露光によって最大70%のスチリル色素が変化し、当初の光吸収能を発揮し得なくなっていた。これに対して、化62で表されるニトロソ化合物を共存せしめた系においては、76%を上回るスチリル色素が露光によって変化することなく残存していた。これらの結果は、自然光や人工光などへの露光によるこの発明のスチリル色素の望ましくない変化を抑制するのに、耐光性改善剤が有効で

あることを物語っている。

【0116】

【実施例7】

〈光記録媒体〉

TFPに光吸収材として化15、化16、化25、化30、化33、化34、化41、化43及び化46のいずれかで表されるこの発明のスチリル色素を濃度3.0% (w/w) になるように加え、さらに、耐光性改善剤として化63で表されるニトロソ化合物を濃度0.35% (w/w) になるように添加した後、超音波を印加して溶解した。この溶液を、トラック内周に同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部を射出成形により転写しておいたポリカーボネート製のディスク状基板（直径12cm）の片面に回転塗布し、乾燥して厚さ200nmの記録層を形成した。その後、基板にアルミニウムを100nmの厚さになるように蒸着して記録層に密着する反射層を形成し、さらに、その反射層に公知の紫外線硬化樹脂（商品名『ユニディックSD17』、大日本インキ化学工業株式会社製造）を均一に回転塗布した後、光照射して反射層に密着する保護層を形成して9種類の光記録媒体を作製した。

【0117】

本例の光記録媒体は、いずれも、15GB以上の記録容量を有し、発振波長450nm以下のレーザー素子を用いることによって大量の文書情報、画像情報及び音声情報を高密度に書き込むことができる。当然のことながら、本例の光記録媒体は光記録媒体一般に要求される耐用寿命を具備しており、加速試験の結果によると、一旦書き込まれた情報は繰返し読み取ったり環境光に露光しても長期間に亘って読み取ることができる。なお、発振波長400nmのGa N系半導体レーザー素子を用い、情報を試験的に書き込んだ本例の光記録媒体につき、その記録面を電子顕微鏡により観察したところ、0.4μm/ピットを下回る極めて微小なピットが規則正しく、高密度に形成されていた。

【0118】

【発明の効果】

以上説明したとおり、この発明は新規なスチリル色素と、その産業上有用な特

性の発見に基づくものである。この発明のスチリル色素は波長 4 0 0 n m 以下に吸収極大を有し、4 0 0 n m 付近の可視光を実質的に吸収することから、斯かる性質を具備する有機化合物を必要とする、例えば、光記録媒体、光化学的重合、色素レーザー、太陽電池及び染色をはじめとする諸分野において多種多様の用途を有する。とりわけ、斯かるスチリル色素のうちでも、薄膜状態において波長 4 5 0 n m 以下のレーザー光に感度を有するものは、DVD-R などの高密度光記録媒体の記録層を構成する材料として極めて有用である。

【0 1 1 9】

斯かるスチリル色素を含んでなり、書込光として波長 4 5 0 n m 以下のレーザー光を用いるこの発明の光記録媒体は、光吸収材としてポリメチン色素を用い、波長 6 3 5 n m 又は 6 5 0 n m のレーザー光により書き込む現行の DVD-R と比較して、光記録媒体の限られた記録面により微小なピットをより小さなトラックピッチで高密度に形成することができる。したがって、この発明による光記録媒体を用いるときには、1 枚の光記録媒体に文字情報、画像情報及び音声情報を著しく高密度且つ大量に記録できることとなり、その結果として、情報記録に要する 1 ビット当りの価格を大幅に下げたり、静止画はもとより、大記録容量を必要とする動画を長時間記録できる実益がある。

【0 1 2 0】

斯くも有用なスチリル色素は、活性メチル基又は活性メチレン基のいずれかを有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩にアルデヒド化合物を反応させる工程を経由するこの発明の方法により、所望量を容易に製造することができる。

【0 1 2 1】

斯くも顕著な作用効果を奏するこの発明は、斯界に貢献すること誠に多大な、意義のある発明であると言える。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

この発明によるスチリル色素の溶液状態及び薄膜状態における可視吸収スペクトルである。

【図 2】

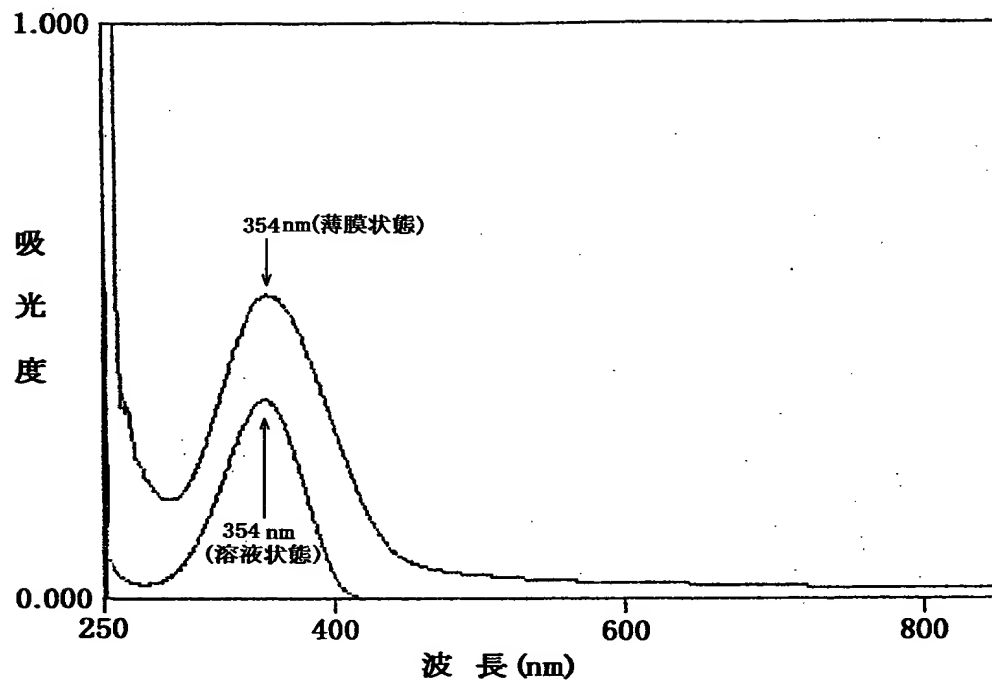
この発明による別のスチリル色素の溶液状態及び薄膜状態における可視吸収スペクトルである。

【図 3】

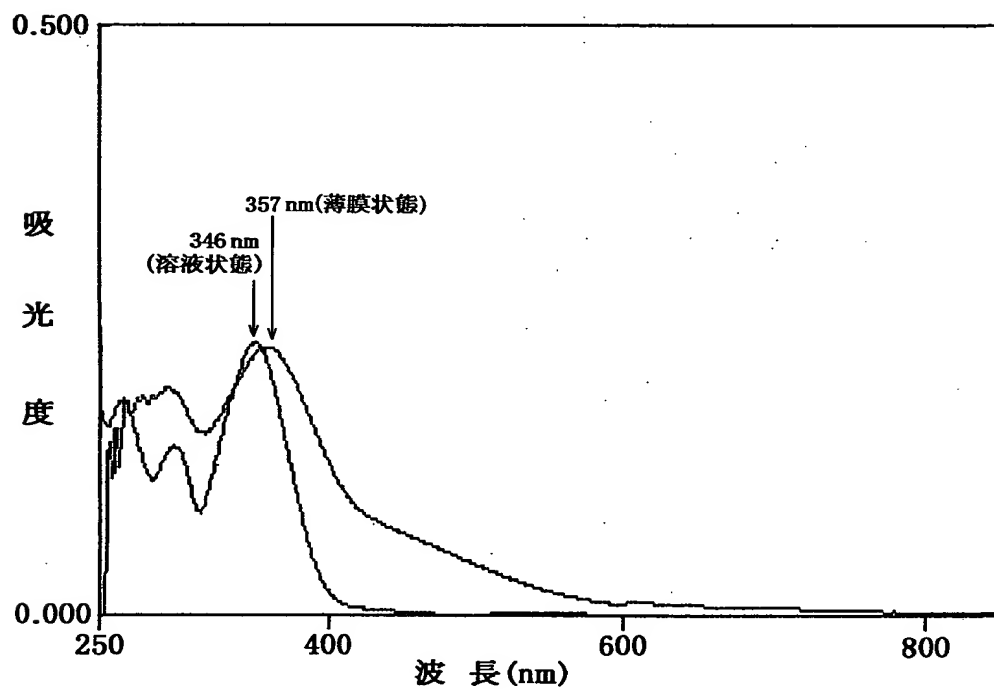
公知の類縁化合物の溶液状態及び薄膜状態における可視吸収スペクトルである。

【書類名】 図面

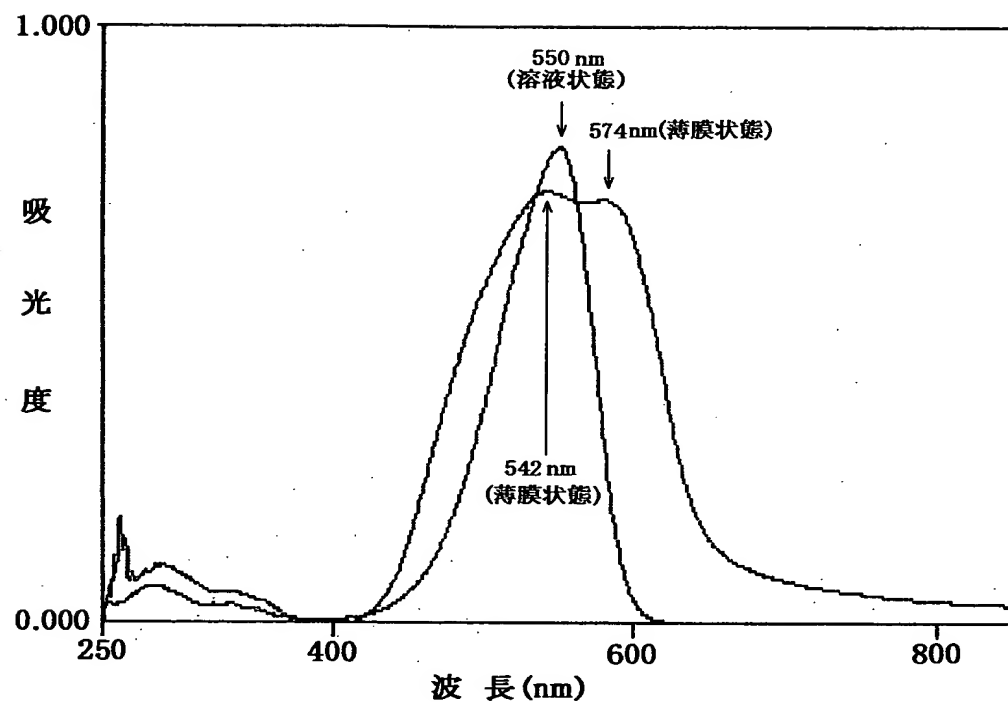
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 波長 4 0 0 n m 以下に吸収極大を有する有機色素化合物、とりわけ、波長 4 5 0 n m 以下のレーザー光に感度を有する有機色素化合物を提供する。

【解決手段】 特定の構造を有するスチリル色素、その色素を含んでなる光吸収材及び光記録媒体、さらには、活性メチル基又は活性メチレン基のいずれかを有する含窒素複素環化合物の第四級アンモニウム塩にアルデヒド化合物を反応させる工程を経由するスチリル色素の製造方法を提供することによって解決する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成 1 1 年 特許願 第 3 4 3 2 1 1 号
受付番号	5 9 9 0 1 1 7 7 0 7 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 1 年 1 2 月 6 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年12月 2日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000155908]

1. 変更年月日	1998年10月21日
[変更理由]	住所変更
住 所	岡山県岡山市下石井1丁目2番3号
氏 名	株式会社林原生物化学研究所